



(19) **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

(12) **Übersetzung der  
europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 767 974 B 1**

(10) **DE 695 23 755 T 2**

(51) Int. Cl.7:  
**H 01 L 35/24**

H 01 L 51/00  
H 01 L 29/06  
F 21 K 2/08  
H 01 L 51/20

(21) Deutsches Aktenzeichen:	695 23 755.1
(86) PCT-Aktenzeichen:	PCT/US95/08109
(96) Europäisches Aktenzeichen:	95 924 724.8
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 96/00983
(86) PCT-Anmeldetag:	27. 6. 1995
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	11. 1. 1996
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA:	16. 4. 1997
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	7. 11. 2001
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt:	1. 8. 2002

(30) Unionspriorität:  
268763                      28. 06. 1994    US

(73) Patentinhaber:  
Uniax Corp., Santa Barbara, Calif., US

(74) Vertreter:  
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB, NL

(72) Erfinder:  
PEI, Qibing, Santa Barbara, US; KLAVETTER, L.,  
Floyd, Santa Barbara, US

(54) **ELEKTROCHEMISCHE LICHEMITTIERENDE VORRICHTUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**DE 695 23 755 T 2**

**DE 695 23 755 T 2**

95 924 724.8  
UNIAx CORPORATION  
EP-77 255

5           **ELEKTROCHEMISCHE LICHEMITTIERENDE VORRICHTUNGEN**

**Gebiet der Erfindung**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtungen und ihre Verwendung zur Erzeugung von nützlichen Lichtpegeln, und insbesondere solche Vorrichtungen, in denen die lichtemittierende Vorrichtung eine Kompositschicht umfasst, welche aus ionischen Spezies und einem Halbleiter aufgebaut ist.

**Hintergrund der Erfindung**

15 Bei der lichtemittierenden Halbleiterdiode handelt es sich um einen  $p$ - $n$ -Übergang, der speziell dafür angefertigt ist, um unter einer angelegten Spannung Licht zu emittieren. Bei herkömmlichen anorganischen Halbleitervorrichtungen besteht ein  $p$ - $n$ -Übergang aus einem Einkristallhalbleiter, der so geformt ist, dass ein Teil des Kristalls mit positiv geladenen  
20 Trägern dotiert ist, was als  $p$ -Typ bezeichnet wird, und der andere Teil mit negativ geladenen Trägern dotiert ist, bezeichnet als  $n$ -Typ. Es ist ein grundlegendes Merkmal von allen derartigen Übergängen, dass ihre chemische Zusammensetzung und somit das Dotierungsprofil statisch oder hinsichtlich der Position fixiert in dem Wirtskristall vorliegen. Während des Betriebs in einer Vorrichtung werden Ladungsträger über elektrische Kontakte, welche  
25 außerhalb der Übergangsregion liegen, in den Übergang injiziert oder daraus entfernt. Abrupte Übergänge, in welchen der Übergang zwischen den Regionen vom  $n$ - und  $p$ -Typ verhältnismäßig schmal ist, werden typischerweise durch Legieren einer festen Verunreinigung (zum Beispiel eines Metalls) mit dem Halbleiter oder durch eine einer Anzahl von epitaktischen Wachstums-Techniken auf kristallinen Halbleitersubstraten angefertigt;  
30 abgestufte Übergänge, in denen die Übergangsregion verhältnismäßig breiter ist, werden durch Diffusion oder Ionenimplantation von Verunreinigungen in den Wirtshalbleiter hergestellt. Diese technologisch anspruchsvollen Herstellungsverfahren machen es sowohl schwierig als auch kostspielig, großflächige Anzeigevorrichtungen herzustellen. Darüber hinaus sind derartige Vorrichtungen inhärent spröde, und ihnen fehlen die mechanischen und  
35 verarbeitungsmäßigen Vorteile, welche im allgemeinen mit organischen und speziell polymeren Materialien assoziiert sind. Aus diesen Gründen bestand viele Jahre lang ein beträchtliches Interesse an der Entwicklung von geeigneten organischen Materialien zur Verwendung als die aktiven (lichtemittierenden) Komponenten von lichtemittierenden Dioden.

- Noch kürzlicher hat eine Anzahl von Forschern elektrolumineszente Vorrichtungen unter Verwendung von organischen Materialien als der aktiven lichtemittierenden Schicht in Vorrichtungen mit Sandwich-Architektur beschrieben. Zum Beispiel offenbarten S.A. Van Slyke und C.W. Tang im U.S.-Patent Nr. 4 539 507 eine Vorrichtung, bestehend aus einer Doppelschicht aus zwei Vakuum-sublimierten Filmen von kleinen organischen Molekülen, welche sandwichartig zwischen zwei Kontakten angeordnet sind, während R.H. Friend *et al.* im U.S.-Patent Nr. 5 247 190 eine Vorrichtung offenbarten, welche aus einem dünnen dichten Polymerfilm besteht, der mindestens ein sandwichartig zwischen zwei Kontakten angeordnetes, konjugiertes Polymer umfasst. Weil es sich bei diesen um von einem elektrischen Feld angetriebene Vorrichtungen handelt, muss die aktive elektrolumineszente Schicht sehr dünn (etwa 1000 Angström dick oder weniger) und gleichmäßig sein. In diesen Vorrichtungen werden überschüssige Ladungsträger durch die Kontakte in die lichtemittierende Halbleiterschicht durch Verfahren injiziert, welche in der Untersuchung von Metall-Halbleiter-Grenzflächen gut bekannt sind [siehe z.B. M.A. Lampert und P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, NY, 1970]. Für die Kontakte wurden verschiedenartige Metalle verwendet, um die Injektion von Elektronen an einem Kontakt und von Löchern am anderen zu erleichtern. Als ein Ergebnis zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser Vorrichtungen eine ausgesprochene Asymmetrie in Hinsicht auf die Polarität der angelegten Spannung, ähnlich derjenigen, die für die Antwort von Dioden typisch ist. Somit ist das Gleichrichtungsverhältnis von derartigen Vorrichtungen hoch, typischerweise größer als  $10^3$ , und Licht wird nur für eine Polarität der angelegten Spannung emittiert. Neben anderen Nachteilen leiden die von S.A. Van Slyke und C.W. Tang und von Friend *et al.* offenbarten Vorrichtungen unter der Notwendigkeit, Metalle von relativ niedriger Austrittsarbeit zu verwenden, um ausreichende Anzahlen von Elektronen in die aktiven Schichten zu injizieren, um eine effiziente Lichtausbeute bzw. -abgabe bei niedrigen Antriebsspannungen hervorzurufen. Weil derartige Metalle leicht oxidiert werden, sind sie eine Quelle des Verschleißens der Vorrichtung unter Umgebungsbedingungen und erfordern eine passivierende Verpackung.
- Die Elektrochemie liefert eine zweckmäßige Methode zur reversiblen Dotierung einer Anzahl von Halbleitern mit Trägern vom *n*- und *p*-Typ. Dieser Trägerinjektionsmechanismus ist physikalisch von demjenigen in den elektrolumineszenten Vorrichtungen mit Sandwich-Architektur, offenbart von S.A. Van Slyke und C.W. Tang und von Friend *et al.*, verschieden. Insbesondere im Fall von elektrochemischer Dotierung werden die erzeugten Ladungsträger durch Gegenionen aus dem Elektrolyten kompensiert. Allerdings ist die Mobilität dieser Träger oft zu gering für die praktische Anwendung. Man nimmt an, dass dies auf der Tatsache beruht, dass in einem Halbleiter in Kontakt mit einem Elektrolyten, anschliessend an

eine elektrochemische Oxidations- oder Reduktionsreaktion, die erzeugten ladungstragenden Spezies typischerweise ionisch an ein Gegenion aus dem Elektrolyt gebunden sind. Die elektrochemische Erzeugung der Ladungsträger beinhaltet deshalb notwendigerweise auch die Einbindung der kompensierenden Gegenionen innerhalb des Halbleiters. Die häufig dichte Morphologie von vielen Halbleitern inhibiert die Diffusion der Gegenionen, was zu langsamen Dotierungs- und Entdotierungs-Kinetiken führt.

Halbleitende Polymere bieten bestimmte Vorteile als elektronische Materialien. Diese Materialien zeigen die elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern in Kombination mit den Verarbeitungsvorteilen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Anorganische kristallische Vorrichtungen, im Gegensatz zu vielen Polymermaterialien und -gegenständen, sind mechanisch spröde. Halbleitende Polymere können oft mit relativer Leichtigkeit auf chemischem Wege dotiert werden, und die Dotierungsmittelspezies können oft bei Raumtemperatur in die anisotrope Polymerstruktur diffundieren. Alternativ dazu kann die Dotierung oftmals elektrochemisch als eine Redoxreaktion ausgeführt und der Dotierungsspiegel durch das angelegte elektrochemische Potential in Bezug auf eine Gegenelektrode gesteuert werden. Obwohl als Elektroden in Batterie-Anwendungen, elektrochromen Vorrichtungen und dergleichen verwendbar, sind derartige elektrochemisch dotierte Materialien nicht als für Halbleitervorrichtungs-Anwendungen geeignet betrachtet worden, weil die Dotierungsmittelspezies bei Raumtemperatur beweglich sind. Als ein Ergebnis ist jegliches Dotierungsprofil (wie das zur Bildung eines *p-n*-Übergangs benötigte) notwendigerweise vorübergehend bzw. transient.

Die elektrochemolumineszente Zelle, eine Vorrichtung zur Erzeugung von Licht unter Verwendung der reversiblen Oxidations-Reduktions-Reaktionen von organischen oder metallo-organischen Spezies in einer elektrochemischen Zelle, wird von A.J. Bard *et al.* im U.S.-Patent Nr. 3 900 418 offenbart. Wie in der vorliegenden Erfindung, produzieren elektrochemolumineszente Vorrichtungen Licht durch Elektronentransferreaktionen zwischen elektrogenerierten Spezies. Die von Bard *et al.* offenbarten Vorrichtungen beruhen auf einem organischen Lösungsmittel, enthaltend den Elektrolyt zum Transport der oxidierten oder reduzierten lichtemittierenden Moleküle selbst, anstatt der Ladungsträger, zwischen den Elektroden. Die oxidierten und reduzierten Spezies reagieren miteinander unter Bildung der ursprünglichen organischen oder metallo-organischen Spezies in einem elektronisch angeregten Zustand, welche anschließend unter Strahlung zerfallen können. N. Levantis und M.S. Wrighton offenbaren im U.S.-Patent Nr. 5 189 549 elektrochemolumineszente Displays in welchen die elektrochemolumineszente Substanz in einem festen Elektrolyten gelöst ist. Wiederum offenbaren N. Levantis und M.S. Wrighton, dass nach Erzeugung der oxidierten

und reduzierten Spezies besagte Spezies von ihren Erzeugungsquellen (d.h. den Elektroden) abdiffundieren und sich schließlich irgendwo zwischen den Elektroden treffen. Alternativ dazu haben andere Forscher festgestellt, dass ein elektrochemolumineszentes Material auf einer der Elektroden in einer elektrochemischen Zelle fixiert und durch ein Wechselepotential cyclisch reduziert und oxidiert werden kann. Ein Gleichstrom-Potential kann nur verwendet werden, wenn die Zelle eine zusätzliche Spezies enthält, welche dazu dient, mit dem lumineszierenden Material auf eine solche Weise wechselzuwirken, dass es entweder bei dem gleichen Potential, bei dem es elektrochemisch reduziert wird, oxidiert wird, oder dass es bei dem gleichen Potential, bei welchem es elektrochemisch oxidiert wird, reduziert wird [siehe z.B. M.M. Richter et al., zu veröffentlichen in *Chem. Phys. Lett.*]. Ein entscheidender Nachteil von vielen dieser elektrochemolumineszenten Vorrichtungen ist das große Volumen an organischem Lösungsmittel im Verhältnis zur Menge des elektrochemolumineszenten Materials, wobei das Volumen des organischen Lösungsmittels eine Quelle von Reaktanten ist, deren elektrochemische Nebenreaktionsprodukte sich unter Ablösung der Rekombinations-Strahlung auswirken. Die Verwendung des Lösungsmittels ist also ein Nachteil vom Gesichtspunkt der Herstellung und Verpackung solcher Vorrichtungen. In festen Elektrolyten, wie polymeren Elektrolyten, ist die Diffusionsrate der oxidierten und reduzierten Spezies, welche die Leistung der Vorrichtung beeinträchtigt, wesentlich niedriger.

Somit besteht ein Bedarf für lichtemittierende Vorrichtungen, welche effizient sind und bei niedrigen Spannungen funktionieren, welche wirtschaftlich hergestellt werden können, welche zu großen Flächen verarbeitet werden können, und welche ohne die Notwendigkeit des Verwendens und der Einkapselung von großen Mengen an Lösungsmitteln hergestellt werden können.

Eine lichtemittierende Vorrichtung, welche dieses technische Problem löst, wird zusammen mit ihren weiteren Entwicklungen durch die beigefügten Patentansprüche definiert.

Die vorliegende Erfindung sieht eine elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung vor.

Die Vorrichtung der Erfindung schließt ein Kompositmaterial in Kontakt mit zwei Elektroden ein. Das Kompositmaterial ist eine Mischung von ionischen Spezies und einem "immobilen" Halbleiter. Der Halbleiter ist zum Tragen sowohl von *p*- als auch von *n*-Typ-Trägern fähig und besitzt ein Dotierungsprofil, welches dynamisch in kontrollierter Weise durch reversible elektrochemische Oxidation und Reduktion verändert werden kann. Vorrichtungen mit dieser Struktur können verwendet werden, um elektrochemisch induzierte *p-n*-Übergänge zu erzeugen, wodurch ein neuer Weg zur Nutzung der lichtemittierenden Eigenschaften derartiger Übergänge unter einer angelegten Spannung vorgesehen wird.

(Bei der Beschreibung von Elementen und Komponenten der Erfindung werden die Eigenschaftswörter "ein" oder "eine" verwendet. Dies erfolgt lediglich aus Zweckmäßigkeit und um eine allgemeine Ansicht der Erfindung zu vermitteln. Selbstverständlich können Mischungen von Materialien verwendet werden, und diese Beschreibung sollte man so verstehen, dass eines oder mindestens eines eingeschlossen ist, wobei der Singular auch den Plural einschließt, außer es ist offensichtlich, dass es anderweitig gemeint ist.)

Es wurde ebenfalls der Begriff "immobil" verwendet. Mit "immobil" wird gemeint, dass die oxidierten oder reduzierten Regionen des Halbleiters sich nicht physikalisch von einer Elektrode zur anderen bewegen, sondern dass es vielmehr die Träger vom  $p$ - und  $n$ -Typ sind, welche sich innerhalb des Halbleiters bewegen.

Somit sieht diese Erfindung in einem Aspekt eine elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung vor, aufgebaut aus einem Paar von Kontaktschichten, die voneinander getrennt gehalten werden durch eine gemischte Kompositschicht. Diese Kompositschicht enthält einen immobilen Halbleiter und eine Quelle von ionischen Spezies. Wenn eine Betriebsspannung zwischen den ersten und zweiten Kontakten angelegt wird, wird der Halbleiter elektrochemisch an der Kathode unter Bildung einer Region vom  $n$ -Typ, enthaltend negativ geladene Träger, elektrochemisch reduziert und an der Anode unter Bildung einer Region vom  $p$ -Typ, enthaltend positiv geladene Träger (Löcher), elektrochemisch oxidiert. An der Grenzfläche zwischen den Regionen vom  $n$ -Typ und  $p$ -Typ wird ein  $p$ - $n$ -Übergang gebildet. Unter dem Einfluß der angelegten Spannung vereinigen sich Elektronen aus der  $n$ -Typ-Region und Löcher aus der  $p$ -Typ-Region in dem Übergang unter Bildung von Ladungsträgerpaaren, die unter Strahlung zerfallen, so dass Strahlung aus der Schicht emittiert wird.

In einem bevorzugten Aspekt ist der immobile Halbleiter ein organischer Halbleiter, und die Mischung von Halbleiter und Quelle von ionischen Spezies liegt in der Form eines offen verbundenen bzw. verknüpften Netzwerks von organischem Halbleiter, gefüllt mit der Quelle von ionischen Spezies, vor.

In anderen bevorzugten Aspekten ist der Halbleiter ein organischer polymerer oder oligomerer Halbleiter, insbesondere ein konjugiertes Material, obwohl nicht-konjugiertes Polymer, umfassend  $p$ -konjugierte Einheiten und Gelmaterialien und Laserfarbstoffe, und Polymere und Oligomere, enthaltend Laserfarbstoff-Einheiten, ebenfalls von der Erfindung in Betracht gezogen werden.

Eine Quelle ionischer Spezies ist in der Kompositschicht der Vorrichtungen der Erfindung vorhanden. Dies kann ein vermischtes bzw. beigemischtes Salz sein. Dieses vermischte Salz kann allein vorliegen, ist aber vorzugsweise ein polymerer Elektrolyt, aufgebaut aus einer Mischung von einem Polyionomer oder Polyionophor und einem Salz. Somit kann in

5 manchen bevorzugten Ausführungsformen die Schicht des Kompositmaterials einen polymeren Elektrolyten und einen organischen Halbleiter einschließen, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen kleinen Molekülen, Monomeren, Präpolymeren, Oligomeren und Polymeren und Mischungen davon.

- 10 In noch einem anderen Aspekt enthält die Kompositschicht ein Blockcopolymer oder statistisches Copolymer, enthaltend Segmente, welche immobile Halbleiter-Regionen vorsehen, und Segmente, welche eine Quelle von ionischen Spezies sind.

- 15 In noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform der lichtemittierenden Vorrichtung schließt die Schicht aus Kompositmaterial einen Halbleiter ein, enthaltend mindestens ein konjugiertes Polymer oder Copolymer, welches Segmente von p-konjugierten Einheiten enthält.

- 20 In einer anderen noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist die Schicht des Kompositmaterials eine Mischung von polymerem Elektrolyt und organischem Halbleiter oder halbleitendem Polymer, wobei der organische Halbleiter oder das halbleitende Polymer ein offen verknüpftes Netzwerk geringer Dichte innerhalb des festen Trägerpolymer-Elektrolyten bildet.

- 25 In einem anderen Aspekt sieht diese Erfindung Vorrichtungen des beschriebenen Typs vor, wobei mindestens eine der Kontaktschichten im wesentlichen transparent ist bei der Wellenlänge, bei welcher die Vorrichtung Licht emittiert, und das Licht durch diese Schicht emittiert wird.

- 30 In noch einem anderen Aspekt enthält die Kompositschicht ein Block- oder statistisches Copolymer, das Segmente enthält, welche die immobilen Halbleiterregionen vorsehen, und Segmente, welche die Quelle von ionischen Spezies sind.

- 35 In den meisten Ausführungsformen der Erfindung steht die Vorrichtung in Kontakt mit, und wird getragen von, einem Trägersubstrat. Die Vorrichtung kann die Form einer dünnen Folie einnehmen oder als ein Filament oder dergleichen vorliegen.

Zusätzlich dazu, dass sie als eine lichtemittierende Vorrichtung ausgeführt ist, kann diese Erfindung die Form eines Systems zur Lichtemission einnehmen. Dieses System schließt eine Vorrichtung des beschriebenen Typs in Kombination mit einer Stromquelle, welche eine Betriebsnutzspannung über ein Paar aus Anoden- und Kathoden-Kontaktschichten anlegt, ein.

- 5 Die Betriebsnutzspannung reduziert den immobilen Halbleiter an der Kathode unter Bildung einer Region vom  $n$ -Typ, welche negativ geladene Träger (Elektronen) enthält, und oxidiert den immobilen Halbleiter an der Anode unter Bildung einer Region vom  $p$ -Typ, welche positiv geladene Träger (Löcher) enthält. Diese negativ geladenen Elektronen und positiv geladenen Löcher breiten sich in der Schicht unter dem Einfluß der angelegten Spannung aus und vereinen sich unter Bildung von Ladungsträgerpaaren, die in der Schicht unter Strahlung zerfallen, so dass Licht von der Schicht emittiert wird.

- 10 In noch einem weiteren Aspekt sieht diese Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von Licht vor. Dieses Verfahren beinhaltet das Anlegen einer Betriebsnutzspannung über die Elektroden des eben beschriebenen Systems, was das System veranlaßt, Licht zu emittieren, und das Verwenden des so emittierten Lichtes für zum Beispiel Beleuchtungs- oder Anzeigezwecke. Das so emittierte und verwendete Licht kann polarisiert sein, falls dies gewünscht wird.

## 20 **Kurze Beschreibung der Zeichnungen**

- Die Fig. 1 ist eine Grafik, welche die elektrochemisch induzierte Lichtemission, wie gemessen in Beispiel 1, von einer Schicht zeigt, welche das Polymer Poly(ethylenoxid), das konjugierte Polymer Poly( $p$ -phenylenvinyl) und das Salz Lithiumtriflat umfasst, wobei die Schicht sandwichartig zwischen Elektroden aus Indiumzinnoxid und Aluminium angeordnet ist, und eine Spannung von +5 V oder -5 V zwischen den Elektroden angelegt wird.

- Die Fig. 2 ist eine Grafik, welche die Intensität von Licht, gemessen außerhalb der elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtung von Beispiel 1, für einen Bereich von zwischen den Elektroden angelegten Spannungen zeigt.

- Die Fig. 3 ist eine Grafik, welche den von der elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtung von Beispiel 1 abgenommenen Strom für einen Bereich von zwischen den Elektroden angelegten Spannungen zeigt.

- 35 Die Fig. 4 ist eine Grafik, welche die Intensität von Licht, gemessen außerhalb der elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtung von Beispiel 1, für einen Bereich von zwischen



den Elektroden angelegten Spannungen zeigt, wobei die Messung vorgenommen wurde, als die angelegte Spannung bei einer Rate von 67 mV/s entweder von 0 V zu 5 V oder von 5 V auf 0 V umgekehrt wurde, wobei die Richtung durch die Pfeilköpfe in der Grafik angegeben wird.

5

Die Fig. 5 ist eine Grafik der in Beispiel 2 bestimmten Daten, welche die elektrochemisch induzierte Lichtemission aus einer Schicht zeigt, umfassend das Polymer Poly(ethylenoxid), das konjugierte Polymer Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] und das Salz Lithiumtriflat, wobei die Schicht zwischen Elektroden aus Indiumzinnoxid und Aluminium sandwichartig angeordnet ist, und eine Spannung von +4 V oder -4 V zwischen den Elektroden angelegt wird.

10

15

Die Fig. 6 ist eine Grafik, welche die Intensität von Licht, gemessen außerhalb der elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtung von Beispiel 2, für einen Bereich von zwischen den Elektroden angelegten Spannungen zeigt.

Die Fig. 7 ist eine Grafik, welche den durch die elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung von Beispiel 2 abgenommenen Strom für einen Bereich von zwischen den Elektroden angelegten Spannungen zeigt.

20

### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung beruht auf der Feststellung, dass eine Mischung von einem "immobilen" halbleitenden Material mit ionischen Spezies, wenn sie zwischen zwei Elektroden getragen wird, und wenn eine kleine Spannung angelegt wird, als ein *p-n*-Übergang fungiert und Licht emittieren kann. Diese Beobachtung ist ein vollständig unerwartetes Ergebnis, zumal der Fachmann erwarten würde, dass eine derartige Vorrichtung verursachen würde, dass das halbleitende Polymer in einen leitfähigen Zustand dotiert werden würde, was dessen Lumineszenz effektiv ablöschen würde. Zum Beispiel gibt J. Heinze [*Synth. Met.* 43: 2805 (1991)] eine Übersicht über die gut bekannte Elektrochemie von konjugierten Polymeren, die aufgezeigt hat, dass in der Gegenwart eines Elektrolyten und einer angelegten Spannung derartige Polymere mit Ladungsträgern reversibel dotiert werden können, deren Ladung durch Gegenionen aus dem Elektrolyten kompensiert wird. Eine Anzahl von Forschern, einschließlich S. Hayashi *et al.* [*Solid State Commun.* 61: 249 (1987)] haben bemerkt, dass selbst bei relativ niedrigen Spiegeln von einigen wenigen Mol-Prozent eine solche elektrochemische Dotierung die Lumineszenz des Polymeren effizient ablöscht.

25

30

35

Nach Anlegen einer Spannung zwischen den zwei Elektroden der vorliegenden Erfindung wird der Halbleiter in der Schicht aus Kompositmaterial elektrochemisch unter Bildung von  $p$ -Typ-Trägern an der Anode oxidiert. Die Träger vom  $p$ -Typ breiten sich dann innerhalb der Schicht unter dem Einfluß des Feldes aufgrund der angelegten Spannung in Richtung auf die Kathode hin aus. In ähnlicher Weise wird der Halbleiter in der Schicht aus Kompositmaterial elektrochemisch unter Bildung von  $n$ -Typ-Trägern an der Kathode reduziert, welche sich dann innerhalb der Schicht unter dem Einfluß des Feldes aufgrund der angelegten Spannung zur Anode hin ausbreiten. Zwischen den Regionen der Träger vom  $n$ - und  $p$ -Typ treffen sich die  $p$ -Typ-Träger, welche sich zur Kathode hin ausbreiten, und die  $n$ -Typ-Träger, welche sich zur Anode hin ausbreiten, in einer Region, welche den elektrochemisch induzierten  $p$ - $n$ -Übergang definiert. Die Breite des elektrochemisch induzierten  $p$ - $n$ -Übergangs kann entweder gleich zu oder geringer als die Dicke der ionisch leitenden Schicht sein. Innerhalb der Region des elektrochemisch induzierten  $p$ - $n$ -Übergangs vereinigen sich die Träger vom  $n$ - und  $p$ -Typ in der Schicht unter Bildung von Ladungsträgerpaaren, welche unter Strahlung zum neutralen Grundzustand des Halbleiters zerfallen.

Die Fähigkeit, elektrochemisch *in-situ* einen  $p$ - $n$ -Übergang zu erzeugen, bietet besondere Vorteile. Da die Vorrichtung mit dem Halbleiter in dessen neutraler Form hergestellt wird, und der elektrochemisch induzierte  $p$ - $n$ -Übergang elektrochemisch *in-situ* erzeugt wird, sind die Herstellung und Verpackung einfacher und weniger anspruchsvoll. Beim Betrieb als ein lichtemittierender  $p$ - $n$ -Übergang ist der dynamische, elektrochemisch erzeugte  $p$ - $n$ -Übergang bipolar, womit gemeint ist, dass das Umkehren der angelegten Spannung das Dotierungsprofil umkehrt. Der bipolare Charakter ermöglicht somit der Vorrichtung, entweder unter Vorwärts- oder umgekehrter Polarität zu operieren. Dies wird in einem Vergleich der Strom-Spannungskennlinien von herkömmlichen statischen  $p$ - $n$ -Übergängen, welche im Fachgebiet gut bekannt sind [siehe z.B., S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley & Sons, N.Y., 1981], mit denjenigen der vorliegenden Erfindung widergespiegelt. Der herkömmliche statische  $p$ - $n$ -Übergang ist eine Diode, was bedeutet, dass ihre Stromantwort auf eine umgekehrte angelegte Spannung in Bezug auf die Polarität der angelegten Spannung asymmetrisch ist. Das Ergebnis ist ein großes Gleichrichtungsverhältnis (Verhältnis von Vorwärts- zu Umkehr-Strom), typischerweise im Größenbereich von  $10^3$ - $10^8$ . Im Gegensatz dazu ist die Strom-Antwort der bipolaren elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtung noch mehr nahezu symmetrisch, wie verdeutlicht in den Figuren 3 und 6, und ihr Gleichrichtungsverhältnis ist nahezu eins.

### Die Kompositschicht

Das Komposit ist eine Mischung aus immobilem Halbleiter und einer Quelle von ionischen Spezies. Das Kompositmaterial liegt vorzugsweise in der Form einer Schicht von im wesentlichen gleichmäßiger Dicke vor. Diese ist im allgemeinen eine dünne Schicht und sie kann eine Dicke im Bereich von 5 nm bis 1 cm oder mehr aufweisen. In den meisten Anwendungen werden Dicken von 5 nm bis 1 mm und insbesondere 10 nm bis 0,1 mm angewandt. Als eine allgemeine Regel werden dünnere Schichten häufiger angewandt als dickere Schichten. Schichten in der Form von Folien, Fasern oder anderen komplexeren Formen können verwendet werden, einschließlich Formen, deren Abmessungen außerhalb dieses Bereichs liegen.

Die Proportionen von Halbleiter und ionischer Spezies-Quelle können über den gesamten Bereich hinweg variieren, welcher erlaubt, dass Licht emittiert wird, zum Beispiel von 0,1:0,9 bis 0,9:0,1, bezogen auf Gewicht. Zur gegenwärtigen Zeit werden Bereiche von 0,2:0,8 bis 0,8:0,2 und insbesondere von 0,3:0,7 bis 0,7:0,3 bevorzugt.

Das Kompositmaterial kann auch andere Materialien oder Zusatzstoffe umfassen, welche nützlich zur Erleichterung der Verarbeitung des Kompositmaterials oder zur Förderung von dessen Funktion in elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtungen sind. Derartige Zusatzstoffe können beispielsweise Stabilisatoren, Weichmacher, Farbstoffe, Färbemittel, Füllstoffe, mechanische Abstandshalterpartikel und dergleichen einschließen. Diese Materialien sind wahlfrei und können somit im Bereich von 0 bis 75 % der Gesamt-Schicht liegen.

Die physikalische Gestalt, Form oder Beschaffenheit des Materials des Halbleiters ist nicht kritisch und kann homogene und heterogene Mischungen mit einem ionischen Medium, Mischungen und Beimischungen mit einem ionischen Medium, sich gegenseitig durchdringende Netzwerke innerhalb eines ionischen Mediums, feste Lösungen mit einem ionischen Medium, durch ein Lösungsmittel, das ionische Spezies umfasst, gequellte Gele, Schäume oder poröse Strukturen, umfassend ferner ein ionisches Medium, und dergleichen einschließen, mit der Maßgabe, dass der Halbleiter "immobil" ist und mit der weiteren Maßgabe, dass der Halbleiter sowohl p- als auch n-Typ-Träger trägt, welche sich durch den Halbleiter ausbreiten können, und dass das Dotierungsprofil des Halbleiters in einer kontrollierten Weise dynamisch verändert werden kann.

Die elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung kann mehr als eine räumlich getrennte Region umfassen, wobei jede Region ferner verschiedene Halbleiter umfasst, so dass durch

Verändern der Betriebsparameter einer Vorrichtung, welche die getrennten Regionen beinhaltet, die Position des p-n-Übergangs innerhalb der Vorrichtung zwischen den Regionen bewegt werden kann. So könnte zum Beispiel in einer lichtemittierenden Struktur der Übergang zwischen Regionen, welche Halbleiter mit unterschiedlichen Energielücken umfassen, so bewegt werden, dass Licht von unterschiedlichen Farben emittiert werden kann.

### Der Halbleiter

Die Schicht schließt einen Halbleiter ein. In manchen der bevorzugten Ausführungsformen ist der Halbleiter ein Polymer, wobei das Polymer ferner vorzugsweise mindestens ein konjugiertes Polymer oder ein Copolymer, das Segmente von p-konjugierten Einheiten enthält, umfasst. Konjugierte Polymere sind im Fach gut bekannt [siehe z. B. *Conjugated Polymers*, Hrsg.: J.L. Bredas und R. Silbey, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1991]. Geeignete Wahlmöglichkeiten schließen, ohne in irgendeiner Weise darauf eingeschränkt zu sein, folgende ein:

(i) Poly(p-phenylenvinyl) und seine an verschiedenen Positionen auf der Phenylengruppe substituierten Derivate;

(ii) Poly(p-phenylenvinyl) und seine an verschiedenen Positionen auf der Vinylengruppe substituierten Derivate;

(iii) Poly(arylenvinyl), wobei es sich bei dem Arylen um solche Reste, wie Naphthalin, Anthracen, Furylen, Thienylen, Oxadiazol und dergleichen, oder einen der Reste mit funktionalisierten Substituenten an verschiedenen Positionen handeln kann;

(iv) Derivate von Poly(arylenvinyl), wobei das Arylen wie in obenstehendem (iii) beschaffen sein kann, substituiert an verschiedenen Positionen auf dem Arylenrest;

(v) Derivate von Poly(arylenvinyl), wobei das Arylen wie in obenstehendem (iii) beschaffen sein kann, substituiert an verschiedenen Positionen auf dem Vinylrest;

(vi) Copolymere von Arylenvinyl-Oligomeren mit nicht-konjugierten Oligomeren und Derivate von derartigen Polymeren, substituiert an verschiedenen Positionen auf den Arylenresten, Derivate von derartigen Polymeren, substituiert an verschiedenen Positionen auf den Vinylresten, und Derivate von derartigen Polymeren, substituiert an verschiedenen Positionen auf den Arylen- und Vinylresten;

(vii) Poly(p-phenylen) und seine an verschiedenen Positionen auf dem Phenylenrest substituierten Derivate;

5 (viii) Poly(arylene) und ihre Derivate, substituiert an verschiedenen Positionen auf dem Arylenrest;

(ix) Copolymer von Oligoarylenen mit nicht-konjugierten Oligomeren und Derivate von derartigen Polymeren, substituiert an verschiedenen Positionen auf den Arylenresten;

10 (x) Polychinolin und seine Derivate;

(xi) Copolymere von Polychinolin mit p-Phenylen und Einheiten mit solubilisierender Funktion;

15 (xii) starre Stab-Polymere, wie Poly(p-phenylen-2,6-benzobisthiazol), Poly(p-phenylen-2,6-benzobisoxazol), Poly(p-phenylen-2,6-benzimidazol) und ihre Derivate;

und dergleichen.

20 Andere geeignete Wahlmöglichkeiten für die halbleitende Komponente der Erfindung sind kleine organische Moleküle, Monomere, Präpolymere oder Oligomere, welche in ihrem festen Zustand halbleitend sind und welche zu geeigneten Mischungen oder Kompositen mit einem Elektrolyt verarbeitet werden können, wobei die kleinen organischen Moleküle in den Mischungen im oben definierten Sinne "immobil" sind. Laserfarbstoffe sind ein Typ von  
25 kleinem Molekül, welcher in dieser Anmeldung gut funktioniert hat. Diese Laserfarbstoffe können als kleine Moleküle oder als Polymermaterialien, in welchen sie chemisch gebunden oder anderweitig an ein immobilisierendes Polymer angeheftet sind, vorhanden sein.

Die Immobilisierung kann beispielsweise durch Bilden einer festen Mischung der halbleitenden Moleküle, Monomere, Präpolymere oder Oligomere in einem geeigneten, ionische Spezies umfassenden, festen Medium oder durch Bilden eines physikalisch oder kovalent vernetzten Netzwerks der halbleitenden Moleküle oder Oligomere in einem geeigneten ionischen Spezies umfassenden Medium oder durch physikalisches oder kovalentes Binden der halbleitenden Moleküle oder Oligomere an ein geeignetes immobiles Netzwerk, welches  
30 innerhalb der Schicht enthalten ist, die ferner ionische Spezies umfasst, bewirkt werden.  
35

### Die Quelle von ionischen Spezies

Ionische Spezies können durch Einbinden eines Salzes in das Kompositmaterial vorgesehen werden, womit ein ionisch gebundenes positiv geladenes Kation und negativ geladenes Anion gemeint ist, welche in einem Lösungsmittel oder anderen geeigneten Medium ionisieren, um das Lösungsmittel oder Medium elektrisch leitend zu machen.

In diesen elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtungen weisen geeignete repräsentative Salze Kationen auf, welche die einfach ionisierten Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium; Ionen der Metalle Aluminium, Silber, Barium, Calcium, Kobalt, Kupfer, Chrom, Zink und dergleichen; metallorganische Kationen; und organische Kationen, wie Ammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammonium, Tetradecylammonium, Tribenzylammonium, Phenylammonium und dergleichen einschließen. Repräsentative Wahlmöglichkeiten an Anionen schließen die einfach ionisierten Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod; anorganische Anionen, wie Perchlorat, Bromat, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Aluminiumtetrachlorat und dergleichen; und organische Anionen, wie n-Butyrat, Trifluormethansulfonat, Trifluormethansulfonamid, Acetat, Trifluoracetat, Tetraphenylborat, Toluolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Camphersulfonat, Picrat, Salicylat, Thiocyanat, Benzoat und dergleichen ein. Mischungen, die mehr als eine kationische Spezies und mehr als eine anionische Spezies umfassen, können ebenfalls zur Verwendung in elektrochemischen lichtemittierenden Vorrichtungen geeignet sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die ionischen Spezies durch einen polymeren Elektrolyt vorgesehen. Polymere Elektrolyte sind im Fachgebiet gut bekannt [siehe zum Beispiel K.M. Abraham, *Highly Conductive Polymer Electrolytes in Applications of Electroactive Polymers*, Hrsg.: B. Scrosati, Chapman & Hall, London, 1993] und bestehen aus Salzkomplexen von Hochpolymeren, enthaltend optimal räumlich getrennte Elektronendonator-Atome oder -Reste, welche mit dem Kation des Salzes koordinativ binden. Geeignete Beispiele von solchen Polyionomeren oder Polyionophoren schließen Poly(ethylenoxid), Poly(propylenoxid), Poly(dimethylsiloxan), Polyoxymethylen, Poly(epichlorhydran), Poly(phosphazen), Poly[bis-(methoxyethoxyethoxy)phosphazen], Polyoxetan, Polytetrahydrofuran, Poly(1,3-dioxolan), Poly(ethylenimin), Poly(ethylensuccinat), Poly(ethylensulfid), Poly(propylensulfid), Poly[oligo(oxyethylen)oxymethylen], Poly[oligo(oxyethylen)methacrylat], Poly[oligo(oxyethylen)cyclotrisphosphazen] und dergleichen und Mischungen davon ein.

In einer anderen Ausführungsform verwendet die lichtemittierende Schicht einer elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtung das Salz eines kovalent an eine selbst-dotierende Einheit gebundenen, konjugierten Polymeren. Geeignete Wahlmöglichkeiten von solchen Polymeren schließen die Salze von Sulfonat- und Alkylsulfonat-substituierten Polyarylenen, Polyarylenvinylene und dergleichen ein, wie Poly(p-phenylensulfonat), Poly(3-alkylsulfonat-thiophen), Poly(N-alkylsulfonatpyrrol) und dergleichen, wobei Alkyl eines von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl etc. ist.

In einer anderen Ausführungsform kann die elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung ein Block- oder Pfropfcopolymer einschließen, ferner umfassend Segmente, welche als polymere Elektrolyte fungieren, und Segmente, welche p-konjugierte Einheiten enthalten, wie Oligoarylene, Oligoarylene, die an verschiedenen Positionen auf der Arylengruppe substituiert sind, Oligoarylenvinylene, Oligoarylenvinylene, welche an verschiedenen Positionen auf der Arylengruppe substituiert sind, Oligoarylenvinylene, welche an verschiedenen Positionen auf der Vinyl-Einheit substituiert sind, Oligoarylenvinylene, welche an verschiedenen Positionen auf der Arylen- und der Vinyl-Einheit substituiert sind, Di-arylen-polyene, Di-arylen-polyene, welche an verschiedenen Positionen auf der Arylen-Einheit substituiert sind, Di-arylene-polydiene, Di-arylene-polydiene, welche an verschiedenen Positionen auf der Arylen-Einheit substituiert sind, und dergleichen.

In noch einer anderen Ausführungsform kann die ionische Spezies *in situ* durch die Ultraviolettstrahlungs-induzierte Photolyse von geeigneten, innerhalb der Kompositschicht eingebundenen Salzen erzeugt werden. Beispiele von solchen Salzen, welche üblicherweise in Resist-Bilderzeugungsanwendungen verwendet werden, schließen Aryldiazoniumsalze, Diaryliodoniumsalze and Triarylsulfoniumsalze ein.

### Kontaktschichten

Die Vorrichtungen der Erfindung weisen Kontaktschichten auf. Diese Schichten dienen als Elektroden zum Anlegen der Betriebsspannung über die Kompositschicht. Diese Elektroden können in Kontakt mit der Schicht aus Kompositmaterial plaziert werden durch Verarbeiten der Mischung der ionischen Spezies und des Halbleitermaterials zu einer Schicht auf einem Substrat, das eine Elektrode trägt, und danach Auflagern einer zweiten Elektrode auf der freien Oberfläche der Schicht.

Jedwedes Material, das zur Ausbildung eines elektrischen Pfades für die Betriebsspannung zur Kompositschicht fähig ist, kann für diese Kontaktschichten verwendet werden. Typische

Materialien schließen Metalle, wie Aluminium, Silber, Platin, Gold, Palladium, Wolfram, Indium, Kupfer, Eisen, Nickel, Zink, Blei und dergleichen; Metalloxide, wie Bleioxid, Zinnoxid und dergleichen; Graphit; dotierte anorganische Halbleiter, wie Silicium, Germanium, Galliumarsenid und dergleichen; und dotierte leitende Polymere, wie Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen und dergleichen, ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform von elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtungen besteht mindestens eine Elektrode aus einem semitransparenten, leitfähigen Material, wie Indiumzinnoxid, Zinnoxid, Nickel, Gold, dotiertem Polyanilin, dotiertem Polypyrrol und dergleichen. Vorzugsweise besitzen solche Elektroden einen Schichtwiderstand von etwa 10 bis 1000 Ohm per Quadrat (square) und eine optische Durchlässigkeit von etwa 80 % für Wellenlängen, die länger als etwa 400 nm sind.

#### **Substrate und allgemeine Verarbeitungsbedingungen**

Geeignete Substrate können starr oder mechanisch flexibel sein und schließen Glas, Metalle und Legierungen und Kunststoffe ein. Typischerweise ist die Oberfläche des Substrates, welches die dünne Schicht trägt, mit einem geeigneten Elektrodenmaterial beschichtet worden. Vermischungen können aus Lösungen der ionischen Spezies und des Halbleiters in einem oder mehreren Lösungsmitteln oder Mischungen von Lösungsmitteln, oder aus einer thermisch verarbeitbaren Mischung der zwei Materialien, oder durch Verwendung einer passenden Vakuumauflagerungstechnik verarbeitet werden. Eine zweite Elektrode kann in Kontakt mit der Schicht aus Kompositmaterial platziert werden durch Abscheiden eines geeigneten, in einem Lösungsmittel befindlichen Materials oder durch thermische Aufdampfung eines geeigneten Materials oder durch stromlose Abscheidung eines geeigneten Metalls oder einer geeigneten Legierung. Alternativ dazu können beide geeigneten Elektroden durch Lamination in Kontakt mit einer freitragenden Schicht des Kompositmaterials angeordnet werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der mechanisch flexible Substrate, Elektroden und Verpackungsmaterialien verwendet worden sind, kann die elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung mechanisch flexibel sein. Solche Vorrichtungen können für auf gekrümmten Oberflächen montierte Displays nützlich sein, wie man sie auf einer Anzahl von Geräten, Automobil-Instrumententafeln, Anwender-Elektrogeräten und dergleichen findet. Falls dies mit den physikalischen Eigenschaften der Schicht verträglich ist, können Nachgestaltungsverfahren, wie Vakuumformung, angewandt werden.



In einer bevorzugten Ausführungsform, umfassend einen polymeren Elektrolyt und ein halbleitendes Polymer, sind diese Polymere vorzugsweise aus demselben organischen Lösungsmittel oder einer geeigneten Mischung von Lösungsmitteln verarbeitbar. Alternativ dazu kann das halbleitende Polymer mittels einer chemischen oder thermischen Behandlung eines verarbeitbaren Vorläuferpolymeren hergestellt werden. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist das aus Lösung verarbeitbare Vorläuferpolymer ein Polyelektrolyt, der die innige Vermischung des Vorläuferpolymeren mit dem polymeren Elektrolyten fördern kann. Geeignete Co-Lösungen der Komponenten des Kompositmaterials können zu im wesentlichen gleichmäßigen Schichten von geeigneter Dicke verarbeitet werden, wobei eine Anzahl von etablierten Techniken angewandt wird, einschließlich Schleuderbeschichten, Walzbeschichten, Siebdruck, Flexographie-Druck, Meniskusbeschichten und dergleichen.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform, umfassend einen polymeren Elektrolyten und ein halbleitendes Polymer, sind die Polymere vorzugsweise aus der Schmelze verarbeitbar, wie beispielsweise durch Extrusion.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, umfassend ein halbleitendes Polymer und einen in einem Lösungsmittel gelösten Elektrolyt, bildet das halbleitende Polymer ein Gel, welches die Elektrolytlösung beinhaltet. Solche Gele können zum Beispiel durch halbleitende Polymere mit Resten, welche unter Bildung eines Netzwerkes physikalisch oder chemisch vernetzt sein können, gebildet werden.

Um Displays mit höherem Informationsgehalt zu konstruieren, können elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtungen als Felder bzw. Ansammlungen von einzeln adressierbaren elektrochemischen, lichtemittierenden Vorrichtung hergestellt werden. Solche Felder können leicht durch geeignete Musterbildung von entweder den Elektroden oder der Schicht aus Kompositmaterial hergestellt werden.

Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtungen können ferner zusätzliche Materialien oder Schichten umfassen, wie beispielsweise um Sauerstoff oder Feuchtigkeit aus dem Kompositmaterial auszuschließen, oder zu Träger-, Montage- oder Dekorationszwecken oder zur Einstellung der erscheinenden Farbe des emittierten Lichtes.

#### Wahlfreie Elemente

Falls gewünscht, kann eine oder jede der Elektroden zusätzlich zu dem Elektrodenmaterial eine weitere Schicht oder Schichten einschließen, die zur Steuerung des elektrochemischen

Potentials der Reduktions- oder Oxidationsreaktionen an der Elektrode und des Doppelschichtpotentials an der Elektrode dienen. Solche Schichten würden dazu dienen, die relativen Populationen von *n*- und *p*-Typ-Trägern in der Schicht zu steuern, wodurch das Dotierungsprofil des elektrochemisch induzierten *p-n*-Übergangs beim Anlegen einer Spannung optimiert wird.

Die folgenden Beispiele sind angegeben, um die vorliegende Erfindung weiter zu veranschaulichen und sollten nicht als den Umfang der Erfindung beschränkend ausgelegt werden.

### Beispiel 1

Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtungen wurden auf die folgende Weise hergestellt. Eine Co-Lösung des Polymeren Poly(ethylenoxid), des Polyelektrolyten Poly(p-xylyliden-tetrahydrothiopheniumchlorid) und des Salzes Lithiumtriflat ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) in einer Mischung von entweder Acetonitril und Wasser (5:1, bezogen auf Volumen) oder Acetonitril und Methanol (2:1, bezogen auf Volumen) wurde hergestellt. Das Molverhältnis der  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Reste in dem Poly(ethylenoxid) zu dem Salz belief sich auf ungefähr 20:1. Dünne Filme einer Mischung der zwei Polymeren im Verhältnis 1:1 (bezogen auf Gewicht) wurden dann auf Indiumzinnoxid-beschichtete Glassubstrate entweder durch Schleuderbeschichten oder Tropfbeschichten der Lösung auf die Substrate aufgelagert. Die transparente, elektrisch leitende Schicht von Indiumzinnoxid auf dem Substrat diente als ein Kontakt zu den resultierenden ionisch leitenden Schichten. Die Dicke der auf diese Weise gebildeten Schichten lag im Bereich zwischen etwa 500 Angström und 1 mm, wobei hervorragende Vorrichtungen aus Filmen von etwa 5000 Angström Dicke hergestellt wurden. Die Schichten wurden anschließend etwa 3 Stunden lang auf einer heißen Platte in einer Stickstoffatmosphäre auf ungefähr 100°C erhitzt, um das Poly(p-xylyliden-tetrahydrothiopheniumchlorid) durch die thermische Eliminierung von Tetrahydrothiophen und Chlorwasserstoffsäure in das konjugierte Polymer Poly(p-phenylenvinyl) umzuwandeln. Die beschichteten Substrate wurden dann in einen thermischen Verdampfer überführt, in dem ein zweiter Kontakt durch Aufdampfen einer 400 Angström-Aluminiumschicht auf die Oberfläche der, dem Substrat entgegengesetzten, ionisch leitenden Schicht gebildet wurde. Weil das Indiumzinnoxid die gesamte Oberfläche der Substrate bedeckte, definierten die Aluminiumkontakte in der Form von dünnen Streifen von ungefähr 0,3 cm x 1 cm effektiv die wirksame lichtemittierende Fläche der Vorrichtungen.

Nach Anlegen einer Spannung zwischen dem Indiumzinnoxid und den Aluminiumkontakten, wurde die durch den transparenten Kontakt erfolgende Emission von gelb-grünem Licht aus der Schicht in einem beleuchteten Raum sichtbar, und zwar bei einer Spannung, deren Größe sich auf weniger als 5 V belief. Obgleich dies zeigte, dass die Vorrichtungen sich bei ziemlich niedrigen Betriebsnutzspannungen einschalten werden, können höhere Spannungen, wie bis zu und einschließlich 10 oder 20 Volt oder sogar unreduzierte Leitungsspannungen von nicht weniger als 110 Volt oder sogar 220 Volt, verwendet werden, falls gewünscht.

Auch die Figur 1 zeigt die spektral aufgelöste Lichtausbeute aus der Vorrichtung beim Anlegen einer Spannung von jedweder Polarität, was zeigt, dass die Vorrichtung bipolar ist. Es ist ersichtlich, dass das Spektrum von emittiertem Licht in jedem Fall das gleiche ist, was anzeigt, dass die Emission unabhängig davon erfolgt, welche Elektrode als die Anode dient und welche als die Kathode dient.

Die Figur 2 zeigt die Abhängigkeit der Lichtausbeute aus der Vorrichtung von der angelegten Spannung, während die Figur 3 den von der Vorrichtung abgenommenen Strom zeigt. Für positive Spannungen diente der Indiumzinnoxidkontakt als die Anode und der Aluminiumkontakt als die Kathode, während für negative Spannungen die Rolle der zwei Kontakte umgekehrt war. Dies zeigt fernerhin die bipolare Natur dieser Vorrichtungen. Die Strom-gegen-Spannung-Kurve ist fast symmetrisch. Die externe Quantenausbeute (emittierte Photonen pro von der Stromquelle geliefertes Elektron) dieser Vorrichtungen war im wesentlichen unabhängig von der Spannungspolarität. Die Vorrichtung wurde in einer trockenen und sauerstoff-freien Argonatmosphäre unter einer kontinuierlichen Gleichstrom-Vor- bzw. Gittervorspannung von 5 V betrieben, wobei eine Lichtabgabe über eine Dauer von mehreren Tagen beobachtet wurde. Als die Vorrichtungen der Erfindung optimiert wurden, konnten Einschalt-Spannungen von so wenig wie 1 oder 2 Volt ermöglicht werden.

Vorrichtungen, welche Schichten mit einer Vielfalt von Dicken im Bereich von 500 Angström bis 1 mm verwendeten, zeigten Unterschiede in der Leistung. Die Schaltgeschwindigkeit und scheinbare Schwellen-Betriebsspannung nahmen mit zunehmender Schichtdicke zu, und die Effizienz der Vorrichtung stieg mit zunehmender Schichtdicke an. Diese letztere Beobachtung kann anzeigen, dass in den Vorrichtungen mit den dünnsten Schichten die Breite der elektrochemisch induzierten p-n-Übergang-Region gleich zur Breite der Schicht war.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik der Vorrichtung zeigten sowohl eine Spannungs-Abstastgeschwindigkeit-Abhängigkeit als auch eine Hysterese als eine Folge der dynamischen Natur der elektrochemischen Erzeugung des p-n-Übergangs. Die Figur 4 zeigt die Strom-

- Spannungs-Charakteristik für eine Abtastgeschwindigkeit von etwa 67 mV/s sowohl beim Abtasten der Spannung von 0 bis 5 V als auch beim Abtasten derselben von 5 bis 0 V. Für schnellere Abtastgeschwindigkeiten erhöht sich die scheinbare Schwellenspannung für die Lichtemission für steigende Spannungsabtastungen und vermindert sich für sinkende Spannungsabtastungen. Darüber hinaus schwankt die wahrgenommene Schaltzeit in Abhängigkeit von der Zyklusgeschichte der Vorrichtung: Die Geschwindigkeit, mit der die Lichtabgabe in Antwort auf eine vorübergehende Spannung einer gegebenen Polarität erscheint, ist langsamer, wenn die Vorrichtung zuvor mit einer Spannung der entgegengesetzten Polarität betrieben wurde, als wenn sie zuvor mit einer solchen der gleichen Polarität betrieben worden ist. Diese Phänomene sind alle ein Ergebnis der Kinetik des elektrochemischen Erzeugens und Transports von Trägern vom n- und p-Typ in der ionisch leitenden Schicht.

### Beispiel 2

- Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtungen wurden auf folgendem Wege hergestellt. Eine Co-Lösung in Pyridin des Polymeren Poly(ethylenoxid), des konjugierten Polymeren Poly[2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] und des Salzes Lithiumtriflat ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) wurde hergestellt. Das Molverhältnis der  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Reste in dem Poly(ethylenoxid) zu dem Salz belief sich auf ungefähr 20:1. Dünne Filme einer Mischung der zwei Polymeren im Verhältnis 1:1 (bezogen auf Gewicht) wurden dann auf Indiumzinnoxid-beschichtete Glassubstrate entweder durch Schleuderbeschichten oder Tropfbeschichten der Lösung auf die Substrate aufgelagert. Die transparente, elektrisch leitende Schicht von Indiumzinnoxid auf dem Substrat diente als ein Kontakt zu den resultierenden ionisch leitenden Schichten. Die Dicke der auf diese Weise gebildeten Schichten lag im Bereich zwischen etwa 500 Angström und 1 mm. Die beschichteten Substrate wurden in einen thermischen Verdampfer überführt, in dem ein zweiter Kontakt durch Aufdampfen einer 400 Angström-Aluminiumschicht auf die Oberfläche der, dem Substrat entgegengesetzten, ionisch leitenden Schicht gebildet wurde. Weil das Indiumzinnoxid die gesamte Oberfläche der Substrate bedeckte, definierten die Aluminiumkontakte in der Form von dünnen Streifen von ungefähr 0,3 cm x 1 cm effektiv die wirksame lichtemittierende Fläche der Vorrichtungen.

- Nach Anlegen einer Spannung zwischen den Indiumzinnoxid- und Aluminiumkontakten, wurde eine durch den transparenten Kontakt erfolgende Emission von gelb-orangem Licht aus der Schicht in einem beleuchteten Raum sichtbar, und zwar bei einer Spannung, deren Größe sich auf weniger als 4 V belief. Die Figur 5 zeigt die spektral aufgelöste Lichtausbeute aus der Vorrichtung beim Anlegen einer Spannung von irgendeiner Polarität, was zeigt, dass die Vorrichtung bipolar ist. Es ist ersichtlich, dass das Spektrum von emittiertem Licht in

beiderlei Fall das gleiche ist, was anzeigt, dass die Emission unabhängig davon ist, welche Elektrode als die Anode dient und welche als die Kathode dient.

Die Figur 6 zeigt die Abhängigkeit der Lichtabgabe aus der Vorrichtung von der angelegten Spannung, während die Figur 7 den von der Vorrichtung abgenommenen Strom zeigt. Wie für die in Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtungen, zeigen diese Daten die bipolare Natur der vorliegenden Vorrichtungen. Die Strom-gegen-Spannung-Kurve ist wiederum nahezu symmetrisch. Die externe Quantenausbeute (emittierte Photonen pro von der Stromquelle zugeführtes Elektron) dieser Vorrichtungen war im wesentlichen unabhängig von der Spannungspolarität.

### Beispiel 3

Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtungen wurden aus einer Co-Lösung eines Komplexes des Salzes Lithiumtriflat mit dem Polymeren Poly(ethylenoxid) und dem Laserfarbstoff Rhodamin 6G-chlorid in Acetonitril hergestellt. Dünne Filme einer Mischung des Polymeren und des Farbstoffs im Verhältnis 1,6:1 (Polymer:Farbstoff, bezogen auf Gewicht) wurden dann auf Indiumzinnoxid-beschichtete Glassubstrate durch Schleuderbeschichten der Lösung auf die Substrate aufgelagert. In diesem Beispiel diente das Netzwerk von Farbstoff-Aggregaten innerhalb der Wirts-Poly(ethylenoxid)-Schicht als der Halbleiter. Die transparente, elektrisch leitende Schicht von Indiumzinnoxid auf dem Substrat diente als ein Kontakt zu der ionisch leitenden Polymerschicht. Die Dicke der auf diese Weise gebildeten Schichten lag im Bereich zwischen etwa 1000 Angström und 1 mm. Im Anschluß an die Abscheidung der Schichten wurden die beschichteten Substrate in einen thermischen Verdampfer überführt, in dem ein zweiter Kontakt durch Aufdampfen einer Aluminiumschicht auf die obere Oberfläche der Schicht gebildet wurde.

Nach Anlegen einer Spannung zwischen den Indiumzinnoxid- und Aluminiumkontakten, wurde eine durch den transparenten Kontakt erfolgende Emission von Licht aus der Schicht bei einer Spannung nachgewiesen, deren Größe sich auf weniger als 15 V belief.

### Beispiel 4

Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtungen wurden aus einer Co-Lösung eines Komplexes des Salzes Lithiumtriflat mit dem Polymeren Poly(ethylenoxid) und dem Laserfarbstoff Kiton-Rot 620 in Acetonitril hergestellt. Dünne Filme einer Mischung des Polymeren und des Farbstoffs im Verhältnis 1,6:1 (Polymer:Farbstoff, bezogen auf Gewicht)

wurden dann auf Indiumzinnoxid-beschichtete Glassubstrate durch Schleuderbeschichten der Lösung auf die Substrate aufgelagert. In diesem Beispiel, wie im Beispiel 2, diente das Netzwerk von Farbstoffaggregaten innerhalb der Wirts-Poly(ethylenoxid)-Schicht als der Halbleiter. Die transparente, elektrisch leitende Schicht von Indiumzinnoxid auf dem Substrat diente als ein Kontakt zu der ionisch leitenden Polymerschicht. Die Dicke der auf diese Weise gebildeten Schichten lag im Bereich zwischen etwa 1000 Angström und 1 mm. Die beschichteten Substrate wurden dann in einen thermischen Verdampfer überführt, in dem ein zweiter Kontakt durch Aufdampfen einer Aluminiumschicht auf die obere Oberfläche der Schicht gebildet wurde.

Nach Anlegen einer Spannung zwischen den Indiumzinnoxid- und Aluminiumkontakten, wurde eine durch den transparenten Kontakt erfolgende Emission von Licht aus der Schicht bei einer Spannung nachgewiesen, deren Größe sich auf weniger als 6 V belief, als Indiumzinnoxid als die Anode angeschlossen wurde, und auf weniger als 14 V belief, als Aluminium als die Anode angeschlossen wurde. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigten eine signifikantere Asymmetrie, als jene, welche für die in Beispiel 1 und 2 beschriebenen Vorrichtungen gemessen wurden. Licht wurde für angelegte Spannungen von beiderlei Polarität nachgewiesen.

### Beispiel 5

Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtungen wurden aus einer Co-Lösung von 15 mg des Tetrabutylammoniumsalzes von Dodecylbenzolsulfonsäure und 20 mg des konjugierten Polymeren Poly[2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] in 3 ml Xylenen hergestellt. Dünne Filme einer Mischung des Polymeren und des Salzes im Verhältnis 1,3:1 (Polymer:Salz, bezogen auf Gewicht) wurden dann auf Indiumzinnoxid-beschichtete Glassubstrate durch Schleuderbeschichten aufgelagert. In diesem Beispiel diente die konjugierte Polymerschicht sowohl als der Halbleiter als auch als die ionisch leitende Matrix für die Tetrabutylammonium-Kationen und Dodecylbenzolsulfonat-Anionen. Die transparente, elektrisch leitende Schicht von Indiumzinnoxid auf dem Substrat diente als ein Kontakt zu der ionisch leitenden Polymerschicht. Die Dicke der auf diese Weise gebildeten Schichten lag im Bereich zwischen etwa 1000 Angström und 1 mm. Die beschichteten Substrate wurden dann in einen thermischen Verdampfer überführt, in dem ein zweiter Kontakt durch Aufdampfen einer Aluminiumschicht auf die obere Oberfläche der Schicht gebildet wurde.

Nach Anlegen einer Spannung zwischen den Indiumzinnoxid- und Aluminiumkontakten, wurde eine durch den transparenten Kontakt erfolgende Emission von rot-orangem Licht aus

der Schicht in einem beleuchteten Raum sichtbar, und zwar bei einer Spannung, deren Größe sich auf weniger als 5 V belief. Die Strom-Spannungs-Kennlinien waren nahezu symmetrisch, wie im Fall der in Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtungen. Licht wurde für angelegte Spannungen von jedweder Polarität nachgewiesen

95 924 724.8  
UNIAX CORPORATION  
EP-77 255

5

# PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung, umfassend ein Paar von Kontaktschichten, die voneinander getrennt gehalten werden durch eine gemischte Kompositschicht, welche einen immobilen Halbleiter und eine Quelle von ionischen Spezies umfasst, wobei der im-  
10 mobile Halbleiter zum Tragen sowohl von p- als auch von n-Trägern fähig ist, welche sich durch den Halbleiter ausbreiten können, und ein Dotierungsprofil besitzt, welches sich in kontrollierter Weise durch elektrochemische Oxidation und Reduktion verändern kann.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Halbleiter ein organischer Halbleiter ist.
- 15 3. Vorrichtung nach Anspruch 2, wobei das gemischte Komposit in der Form eines offen verknüpften Netzwerkes von organischem Halbleiter, gefüllt mit der Quelle ionischer Spezies, vorliegt.
- 20 4. Vorrichtung nach Anspruch 2, wobei der organische Halbleiter ein polymerer Halbleiter ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, wobei der polymere Halbleiter ein konjugierter, polymerer Halbleiter ist.
- 25 6. Vorrichtung nach Anspruch 4, wobei der polymere Halbleiter ein nicht konjugiertes Polymer ist, umfassend p-konjugierte Einheiten.
- 30 7. Vorrichtung nach Anspruch 5, wobei der konjugierte Halbleiter ein Homopolymer oder Copolymer mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituiertem und unsubstituiertem p-Phenylenvinyl, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl, substituiertem und unsubstituiertem Chinolin, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzobisthiazol, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzobisoxazol, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzimidazol, substituiertem und unsubstituiertem Arylen und substituiertem und unsubstituiertem Arylvinyl, umfasst, wobei A-



rylen Naphthalin, Anthracen, Furylen, Thienylen, Pyrrol, Oxadiazol oder Isothianaphthen und Mischungen davon ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 2, wobei der organische Halbleiter ein konjugiertes Halbleiter-Homooligomer oder -Cooligomer mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Thiophen, Phenylen, Phenylenvinylen, Pyrrol, Acetylen, Vinylen und Derivaten und Mischungen davon, umfasst.
9. Vorrichtung nach Anspruch 2, wobei der organische Halbleiter ein Gel ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 2, wobei der Halbleiter aus Laserfarbstoff und Laserfarbstoff-einheiten enthaltenden Polymeren und Oligomeren gewählt ist.
11. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Quelle von ionischen Spezies vermischtes Salz ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei das Salz ein Kation, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus den einfach ionisierten Alkalimetallen, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium; Ionen der Metalle Aluminium, Silber, Barium, Calcium, Kobalt, Kupfer, Chrom, Zink; metallorganischen Kationen; und organischen Kationen, wie Ammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammonium, Tetradecylammonium, Tribenzylammonium, Phenylammonium und Mischungen davon, und ein Anion aufweist, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einfach ionisierten Halogenen, Fluor, Chlor, Brom und Iod; und anorganischen Anionen, wie Perchlorat, Bromat, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Aluminiumtetrachlorat; und organischen Anionen, wie n-Butyrat, Trifluormethansulfonat, Trifluormethansulfonamid, Acetat, Trifluoracetat, Tetraphenylborat, Toluolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Camphersulfonat, Picrat, Salicylat, Thiocyanat, Benzoat und Mischungen davon.
13. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Quelle ionischer Spezies polymeren Elektrolyt umfasst.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei der polymere Elektrolyt selbst eine Mischung aus einem Polyionomer oder Polyionophor und einem Salz umfasst.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei das Elektrolytpolymer ein Homopolymer oder Copolymer mit mer-Einheiten umfasst, gewählt der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Dimethylsiloxan, Oxymethylen, Epichlorhydran, Phosphazen, Bis-(methoxyethoxyethoxy)phosphazen, Oxetan, Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Ethylenimin, Ethylensuccinat, Ethylensulfid, Propylensulfid, Oligo(oxyethylen)methacrylat, Oligo(oxyethylen)oxymethylen, Oligo(oxyethylen)cyclotrisphosphazen und Mischungen davon.

16. Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei der polymere Elektrolyt ein Gel ist.

17. Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 1, umfassend immobilen, konjugierten polymeren oder oligomeren Halbleiter und polymere oder oligomere Quelle an ionischen Elektrolyt-Spezien.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei der konjugierte polymere oder oligomere Halbleiter ein Homopolymer oder Copolymer mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituiertem und unsubstituiertem p-Phenylenvinyl, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl, substituiertem und unsubstituiertem Chinolin, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzobisthiazol, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzobisoxazol, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzimidazol, substituiertem und unsubstituiertem Arylen und substituiertem und unsubstituiertem Arylenvinyl, wobei Arylen Naphthalin, Anthracen, Furylen, Thienylen, Pyrrol, Oxadiazol oder Isothianaphthen ist; oder ein Homooligomer oder Cooligomer mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Thiophen, Phenyl, Phenylvinyl, Pyrrol, Acetylen, Vinyl und Derivaten und Mischungen davon, umfasst.

19. Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei die polymere Quelle ionischer Elektrolyt-Spezien selbst ein Polyionomer oder Polyionophor umfasst, welches ein Homopolymer oder Copolymer mit mer-Einheiten ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Dimethylsiloxan, Oxymethylen, Epichlorhydran, Phosphazen, Bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen, Oxetan, Tetrahydrofuran, 1,3-

Dioxolan, Ethylenimin, Ethylensuccinat, Ethylensulfid, Propylensulfid, Oligo(oxyethylen)methacrylat, Oligo(oxyethylen)oxymethylen, Oligo(oxyethylen)cyclotriphosphazen und Mischungen davon; mit vermischtem Salz.

- 5 20. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Kompositschicht 5 nm bis 10 µm dick ist.
21. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Gewichtsverhältnisse von immobilem Halbleiter und der Quelle von ionischen Spezies in der gemischten Kompositschicht im Bereich von 0,1 : 0,9 bis 0,9 : 0,1 liegen.
- 10 22. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei mindestens eine der Kontaktschichten im wesentlichen transparent ist bei der Wellenlänge, bei welcher die Vorrichtung Licht emittiert.
- 15 23. Vorrichtung nach Anspruch 22, wobei beide Kontaktschichten im wesentlichen transparent sind bei der Wellenlänge, bei welcher die Vorrichtung Licht emittiert.
- 20 24. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei mindestens eine der Kontaktschichten gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Schicht, umfassend Aluminium, Silber, Platin, Gold, Palladium, Wolfram, Indium, Zink, Kupfer, Nickel, Eisen, Blei, Bleioxid, Zinnoxid, Indiumzinnoxid, Graphit, dotiertes Silicium, dotiertes Germanium, dotiertes Galliumarsenid, dotiertes Polyanilin, dotiertes Polypyrrol, dotiertes Polythiophen und Derivate und Mischungen davon.
- 25 25. Vorrichtung nach Anspruch 24, wobei beide Kontaktschichten gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus einer Schicht, umfassend Aluminium, Silber, Platin, Gold, Palladium, Wolfram, Indium, Zink, Kupfer, Nickel, Eisen, Blei, Bleioxid, Zinnoxid, Indiumzinnoxid, Graphit, dotiertes Silicium, dotiertes Germanium, dotiertes Galliumarsenid, dotiertes Polyanilin, dotiertes Polypyrrol, dotiertes Polythiophen und Derivate und Mischungen davon.
- 30 26. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei eine der ersten und zweiten Kontaktschichten ebenfalls mit einem Trägersubstrat in Kontakt steht.

27. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei sowohl die erste als auch die zweite Kontaktschicht ebenfalls mit einem Trägersubstrat in Kontakt steht.
28. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei mindestens eine der ersten und zweiten Kontaktschichten ebenfalls mit einem Trägersubstrat in Kontakt steht, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer frei tragenden Polymerfolie, entweder starr oder flexibel, einem anorganischen Material, einem anorganischen Glas, amorphem Silicium, einem anorganischen Einkristall, Einkristallsilicium, Einkristallquartz, Einkristallsaphir und einem Metall.
29. Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei eine der ersten und zweiten Kontaktschichten ebenfalls mit einem Trägersubstrat in Kontakt steht.
30. Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei sowohl die erste als auch die zweite Kontaktschicht ebenfalls mit einem Trägersubstrat in Kontakt steht.
31. Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei mindestens eine der ersten und zweiten Kontaktschichten ebenfalls mit einem Trägersubstrat in Kontakt steht, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer frei stehenden Polymerfolie, entweder starr oder flexibel, einem anorganischen Material, einem anorganischen Glas, amorphem Silicium, einem anorganischen Einkristall, Einkristallsilicium, Einkristallquartz, Einkristallsaphir und einem Metall.
32. Elektrochemische lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 1, umfassend ein Paar von Kontakten, die getrennt voneinander gehalten werden durch eine Kompositschicht, welche ein Block- oder statistisches Copolymer umfasst, das Segmente enthält, die die immobilen Halbleiterregionen vorsehen, und Segmente, die die Quelle ionischer Spezies sind.
33. Elektrochemische, lichtemittierende Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 32, umfassend weiterhin eine Stromquelle, welche eine Betriebsnutzspannung über ein Paar aus Anoden- und Kathoden-Kontaktschichten anlegt, wodurch die Betriebsnutzspannung den immobilen Halbleiter an der Kathode unter Bildung einer Region vom n-Typ, welche negativ geladene Träger enthält, reduziert und den immobilen Halbleiter an der Anode unter Bildung einer Region vom p-Typ, welche positiv geladene Träger enthält, oxidiert, wobei die negativ geladenen Träger und positiv geladenen Träger sich in der Kompo-

sitschicht unter dem Einfluss der angelegten Spannung ausbreiten und unter Bildung von Ladungsträgerpaaren vereinen, die unter Strahlung in der Kompositschicht zerfallen, so dass Licht von der Schicht emittiert wird.

- 5 34. Vorrichtung nach Anspruch 33, wobei die Betriebsspannung zwischen 0,1 und 110 Volt beträgt.
- 10 35. Vorrichtung nach Anspruch 33, wobei die Kompositschicht 5 nm bis 10  $\mu$ m dick ist, das vermischte Komposit ein offen verknüpftes Netzwerk aus immobilem, konjugiertem, organischem Halbleiter, gefüllt mit der Quelle an ionischen Spezies, ist und die Gewichtsverhältnisse des immobilen, konjugierten, organischen Halbleiters und der Quelle an ionischen Spezies in der vermischten Kompositdünnschicht im Bereich von 0,1 : 0,9 bis 0,9 : 0,1 liegen.
- 15 36. Vorrichtung nach Anspruch 35, wobei der konjugierte, organische Halbleiter gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Homopolymeren und Copolymeren mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituiertem und unsubstituiertem p-Phenylenvinyl, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl, substituiertem und unsubstituiertem Chinolin, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzobisthiazol, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzobisoxazol, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzimidazol, substituiertem und unsubstituiertem Arylen und substituiertem und unsubstituiertem Arylenvinyl, wobei Arylen Naphthalin, Anthracen, Furylen, Thienylen, Pyrrol, Oxadiazol oder Isothianaphthen ist; und Homooligomere und Copolymere mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Thiophen, Phenyl, Phenylvinyl, Pyrrol, Acetylen, Vinyl und Derivaten und Mischungen davon.
- 20 37. Vorrichtung nach Anspruch 35, wobei die Quelle ionischer Spezies vermischtes Salz ist.
- 25 38. Vorrichtung nach Anspruch 37, wobei das Salz ein Kation besitzt, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus den einfach ionisierten Alkalimetallen, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium; Ionen der Metalle Aluminium, Silber, Barium, Calcium, Kobalt, Kupfer, Chrom, Zink; metallorganischen Kationen; und organischen Kationen, wie Ammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammo-
- 30

nium, Tetradecylammonium, Tribenzylammonium, Phenylammonium und Mischungen davon, und ein Anion besitzt, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einfach ionisierten Halogenen, Fluor, Chlor, Brom und Iod; anorganischen Anionen, wie Perchlorat, Bromat, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Aluminiumtetrachlorat; und organischen Anionen, wie n-Butyrat, Trifluormethansulfonat, Trifluormethansulfonamid, Acetat, Trifluoracetat, Tetraphenylborat, Toluolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Camphersulfonat, Picrat, Salicylat, Thiocyanat, Benzoat und Mischungen davon.

39. Vorrichtung nach Anspruch 35, wobei die Quelle ionischer Spezies polymeren Elektrolyten umfasst.

40. Vorrichtung nach Anspruch 39, wobei der polymere Elektrolyt eine Mischung aus Salz und einem Polyionomer oder Polyionophor umfasst, gewählt aus Homopolymeren und Copolymeren mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Dimethylsiloxan, Oxymethylen, Epichlorhydran, Phosphazen, Bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen, Oxetan, Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Ethylenimin, Ethylensuccinat, Ethylensulfid, Propylensulfid, Oligo(oxyethylen)methacrylat, Oligo(oxyethylen)oxymethylen, Oligo(oxyethylen)cyclotrisphosphazen und Mischungen davon.

41. Vorrichtung nach Anspruch 33, wobei mindestens eine der Kontaktschichten im wesentlichen transparent ist bei der Wellenlänge, bei welcher die Vorrichtung Licht emittiert, so dass das Licht durch die im wesentlichen transparente Kontaktschicht emittiert wird.

42. Vorrichtung nach Anspruch 34, wobei die Betriebsspannung weniger als 5 Volt beträgt.

43. Vorrichtung nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass sie zur Emission von polarisiertem sichtbarem Licht fähig ist.

44. Vorrichtung nach Anspruch 33, wobei das Paar von Anoden- und Kathoden-Kontaktschichten, die durch eine gemischte Kompositschicht voneinander getrennt gehalten werden, zusammen in der Form einer Folie vorliegt.

45. Vorrichtung nach Anspruch 33, wobei das Paar von Anoden- und Kathoden-Kontaktschichten, die durch eine gemischte Kompositschicht voneinander getrennt gehalten werden, zusammen in der Form eines Filaments vorliegt.

5 46. Verfahren zur Erzeugung von Licht, umfassend das Anlegen einer Betriebsnutzspannung über ein Paar von Anoden- und Kathoden-Kontaktschichten, die voneinander getrennt gehalten werden durch eine gemischte Kompositschicht, umfassend immobilen Halbleiter und Quelle an ionischen Spezies, wodurch die Betriebsnutzspannung den immobilen Halbleiter an der Kathode unter Bildung einer Region vom n-Typ, welche negativ geladene Träger enthält, reduziert und den immobilen Halbleiter an der Anode unter Bildung einer Region vom p-Typ, welche positiv geladene Träger enthält, oxidiert, wobei die negativ geladenen Träger und positiv geladenen Träger sich in der Kompositschicht unter dem Einfluss der angelegten Spannung ausbreiten und vereinen unter Bildung von Ladungsträgerpaaren, die unter Strahlung in der Kompositschicht zerfallen, so dass Licht von der Schicht emittiert wird, und das Nutzen des emittierten Licht.

10

15

47. Verfahren gemäß Anspruch 46, wobei die Betriebsspannung zwischen 2 und 10 Volt liegt.

20 48. Verfahren nach Anspruch 46, wobei die Kompositschicht 5 nm bis 10 µm dick ist, das gemischte Komposit ein offen verknüpftes Netzwerk aus immobilem, konjugiertem, organischem Halbleiter, gefüllt mit der Quelle an ionischen Spezies, ist und die Gewichtsverhältnisse von immobilem, konjugiertem, organischem Halbleiter und Quelle an ionischen Spezies in der gemischten Kompositschicht im Bereich von 0,1 : 0,9 bis 0,9 : 0,1 liegen.

25

49. Verfahren nach Anspruch 48, wobei der konjugierte, organische Halbleiter gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Homopolymeren und Copolymeren mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituiertem und unsubstituiertem p-Phenylenvinyl, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl, substituiertem und unsubstituiertem Chinolin, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzobisthiazol, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzobisoxazol, substituiertem und unsubstituiertem p-Phenyl-2,6-benzimidazol, substituiertem und unsubstituiertem Arylen und substituiertem und unsubstituiertem Arylvinyl, wobei Arylen Naphthalin, Anthracen, Furylen, Thienylen, Pyrrol, Oxadiazol oder Isothianaphthen ist; und Homooligomeren und Cooligomeren

30

mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Thiophen, Phenylen, Phenylvin-  
nylen, Pyrrol, Acetylen, Vinylen und Derivaten und Mischungen davon.

50. Verfahren nach Anspruch 48, wobei die Quelle ionischer Spezies vermischtes Salz ist.

51. Verfahren nach Anspruch 50, wobei das Salz ein Kation aufweist, gewählt aus der Gruppe,  
bestehend aus den einfach ionisierten Alkalimetallen, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium  
und Caesium; Ionen der Metalle Aluminium, Silber, Barium, Calcium, Kobalt, Kupfer,  
Chrom, Zink; metallorganischen Kationen; und organischen Kationen, wie Ammonium,  
Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammoni-  
um, Tetradecylammonium, Tribenzylammonium, Phenylammonium und Mischungen davon  
und einem Anion, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einfach ionisierten Halogenen,  
Fluor, Chlor, Brom und Iod; anorganischen Ionen, wie Perchlorat, Bromat, Nitrat, Sulfat,  
Phosphat, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Aluminiumtetrachlorat; und organischen  
Anionen, wie n-Butyrat, Trifluormethansulfonat, Trifluormethansulfonamid, Acetat, Trifluor-  
acetat, Tetraphenylborat, Toluolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Camphersulfonat, Picrat,  
Salicylat, Thiocyanat, Benzoat und Mischungen davon.

52. Verfahren nach Anspruch 48, wobei die Quelle ionischer Spezies polymeren Elektrolyt um-  
fasst.

53. Verfahren nach Anspruch 52, wobei der polymere Elektrolyt selbst eine Mischung aus Salz  
und einem Polyionomer oder Polyionophor umfasst, gewählt aus Homopolymeren und Co-  
polymeren mit mer-Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propy-  
lenoxid, Dimethylsiloxan, Oxymethylen, Epichlorhydran, Phosphazen, Bis(methoxyethoxy-  
ethoxy)phosphazen, Oxetan, Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Ethylenimin, Ethylensuccinat,  
Ethylensulfid, Propylensulfid, Oligo(oxyethylen)methacrylat, Oligo(oxyethylen)oxy-  
methylen, Oligo(oxyethylen)cyclotrisphosphazen und Mischungen davon.

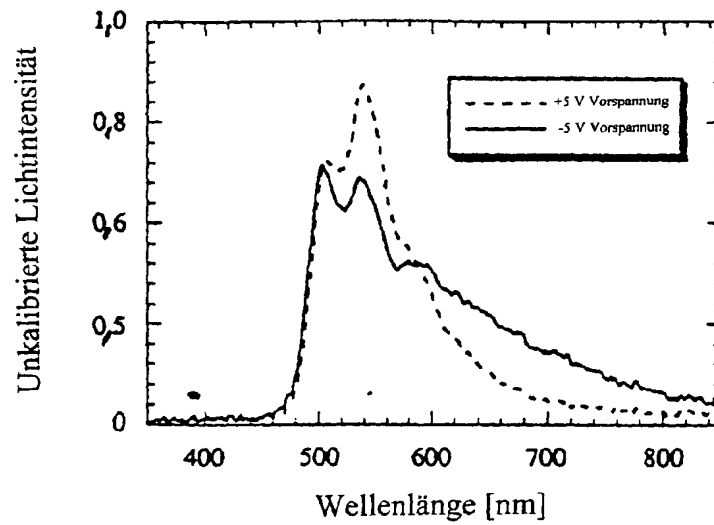
54. Verfahren nach Anspruch 48, wobei mindestens eine der Kontaktschichten im wesentlichen  
transparent ist bei der Wellenlänge, bei welcher die Vorrichtung Licht emittiert, so dass das  
Licht durch die im wesentlichen transparente Kontaktschicht emittiert wird.



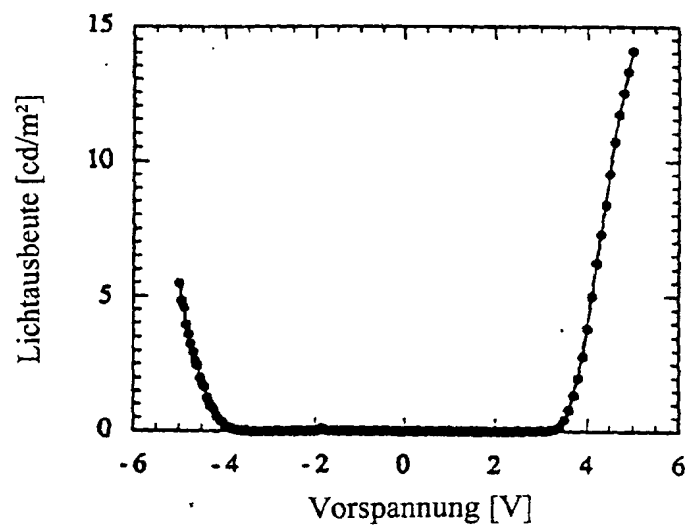
55. Verfahren nach Anspruch 48, wobei die Betriebsspannung weniger als 5 Volt beträgt.
56. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Emission von polarisiertem sichtbaren Licht fähig ist.
57. Verfahren nach Anspruch 48, wobei das Paar von Anoden- und Kathoden-Kontaktschichten, die durch eine gemischte Kompositschicht getrennt voneinander gehalten werden, zusammen in der Form einer Folie vorliegt.
- 10 58. Verfahren nach Anspruch 48, wobei das Paar von Anoden- und Kathoden-Kontaktschichten, die durch eine gemischte Kompositschicht getrennt voneinander gehalten werden, zusammen in der Form eines Filaments vorliegt.

95 924 724.8  
UNIAX CORPORATION  
EP-77 255

1/4

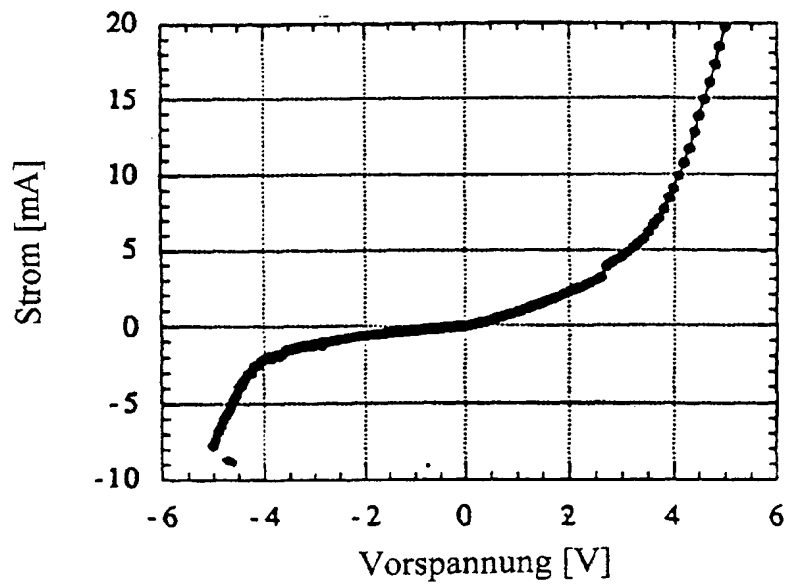


Figur 1

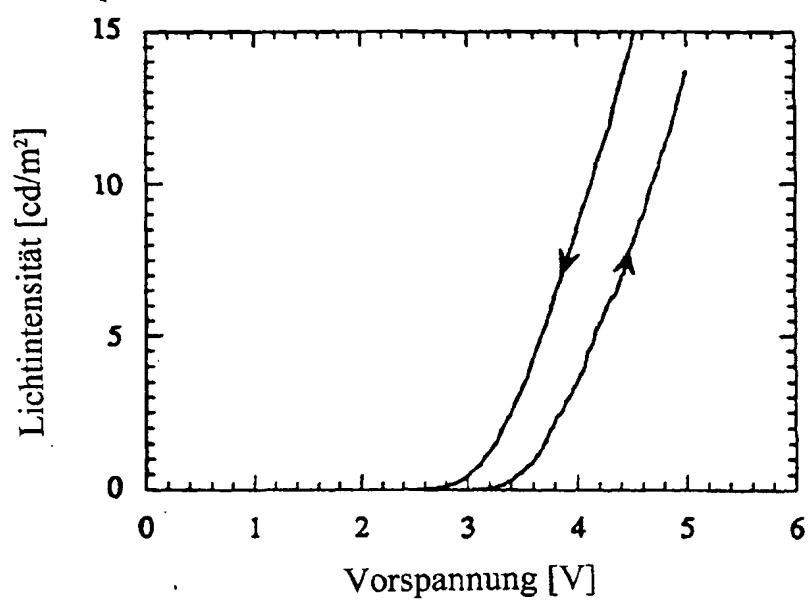


Figur 2

2/4

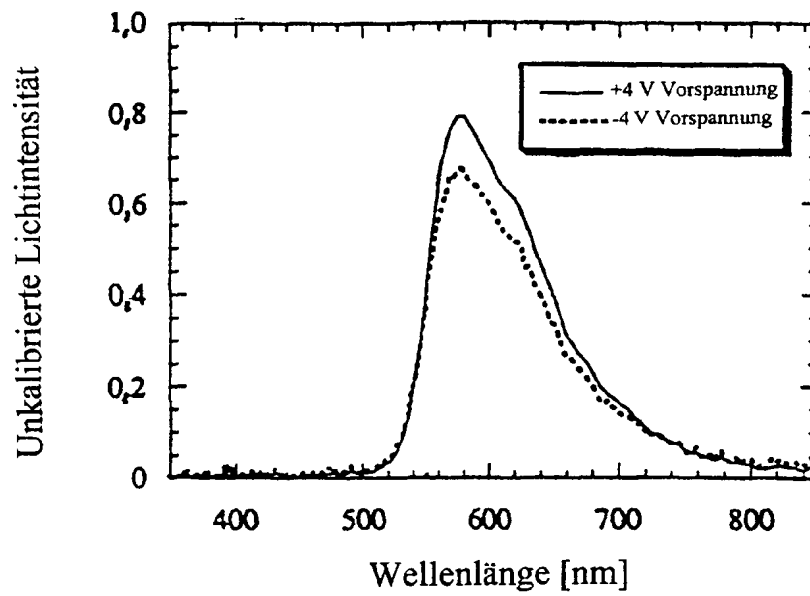


Figur 3

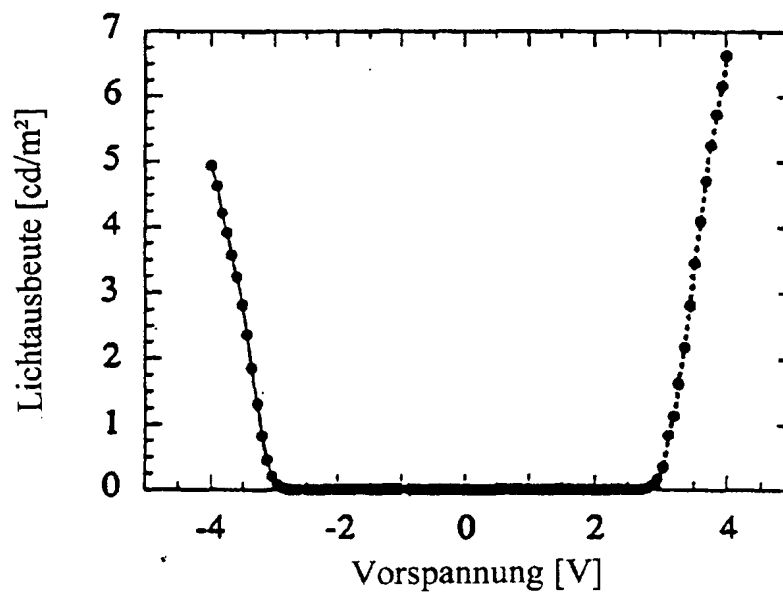


Figur 4

3/4

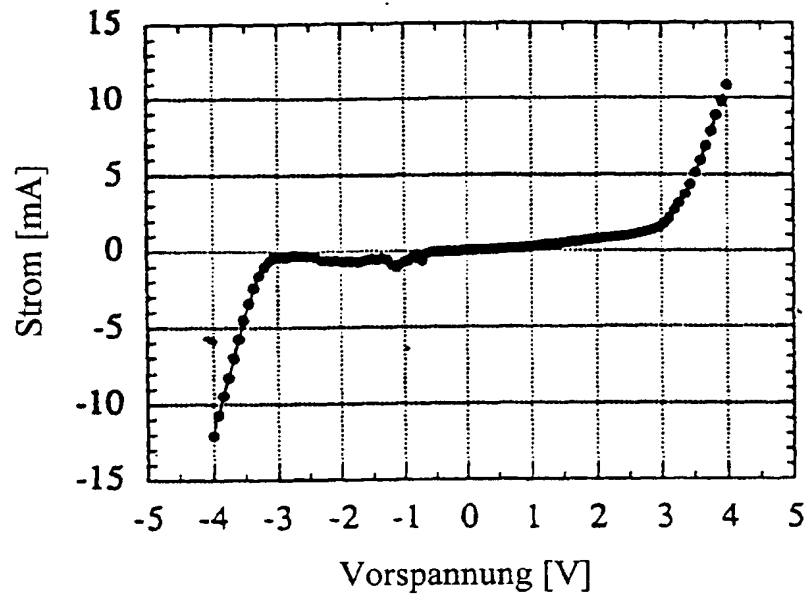


Figur 5



Figur 6

4/4



Figur 7